

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3837415 A1

②1 Aktenzeichen: P 38 37 415.3
②2 Anmeldetag: 4. 11. 88
④3 Offenlegungstag: 10. 5. 90

⑤1 Int. Cl. 5:
C 08 G 77/48

C 08 G 77/26
C 08 G 77/42
C 08 G 77/50
C 08 G 77/54
C 08 G 77/58
B 01 J 20/26

DE 3837415 A1

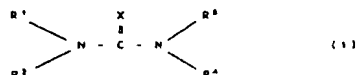
⑦1 Anmelder:
Degussa AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Panster, Peter, Dr., 6458 Rodenbach, DE; Deschler,
Ulrich, Dr., 6450 Hanau, DE

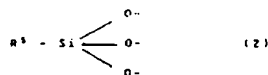
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Organopolysiloxan-Harnstoff- und Organopolysiloxan-Thioharnstoff-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung

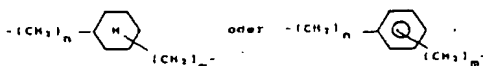
Die Erfindung betrifft gegebenenfalls vernetzte Organopolysiloxan-Harnstoff- und Thioharnstoff-Derivate aus



wobei
X = O oder S und
R¹ ist



Darin ist R⁵ eine Alkylengruppe, Cycloalkylengruppe oder



R² hat dieselbe Bedeutung wie R¹ oder ist H.
R³ und R⁴ haben ebenfalls dieselbe Bedeutung wie R¹ oder sind H oder eine Alkylgruppe. Mindestens zwei, aber höchstens drei Gruppen nach Formel (2) sind an die Einheiten nach Formel (1) gebunden. Die freien Valenzen der an das Siliciumatom gebundenen Sauerstoffatome sind durch Sili-

ciumatome weiterer Gruppen der Formel (2), gegebenenfalls unter Einbau von Vernetzern, abgesättigt. Ferner werden Herstellungsverfahren für die Produkte und Verwendung zur Entfernung von gelösten Metallen aus flüssigen Phasen angegeben.

DE 3837415 A1

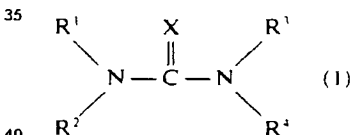
10 In der chemischen Synthese und Anwendung finden verstärkt Reagenzien auf Basis organischer Polymerer Verwendung, z. B. als Ionenaustauscher, Katalysatorträger, Metalladsorber, Enzymträger oder Träger von funktionellen Gruppen. Beispiele hierfür sind z. B. in Chem. Ing. Tech. Bd. 51, Heft 7, S. 728 (1979), in Chem. Rev. Bd. 81, S. 557 (1981) oder in Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. B 83, S. 283 (1986) publ. (1987) beschrieben.

Bei Einsatz dieser Verbindungen erfüllt die organische Polymermatrix manchmal nicht die an sie gestellten Anforderungen in bezug auf thermische und mechanische Stabilität, Inertness gegenüber chemischen Angriffen, Zugänglichkeit der funktionellen Gruppen und Löslichkeit im verwendeten Solvens. Diese Schwierigkeiten könnten vermieden werden, wenn anorganische Polymersysteme, wie z. B. Kiesegel, Aluminiumoxid oder Titandioxid, als Träger verwendbar werden würden. Derartige Systeme besitzen die Vorzüge einer festliegenden starren Struktur, Unquellbarkeit, hohe Temperatur- und Alterungsbeständigkeit, Unlöslichkeit und leichte Zugänglichkeit der vorhandenen funktionellen Gruppen. Unter diesen Gesichtspunkten ist es verständlich, daß anorganische Träger bereits mit geeigneten funktionellen Gruppen versehen wurden, wie dies z. B. in der DE-OS 24 33 409 beschrieben ist. Als gravierender Nachteil macht sich hier jedoch die geringe Funktionalisierbarkeit bemerkbar.

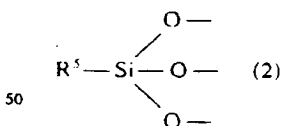
Nach einem neuen Konzept der Hydrolyse und Polykondensation von geeigneten organofunktionellen Silanen können jedoch inzwischen entsprechende organofunktionelle Polysiloxane erhalten werden, die einerseits eine hohe Funktionalität und andererseits gute Matriceigenschaften wie im Falle anorganischer Polymerer aufweisen. Ein Überblick über derartige Polymere wird z. B. in der Angewandten Chemie Bd. 98, S. 237 (1986) gegeben.

Aufgabe der hier vorliegenden Erfindung war es, die Palette der verfügbaren Organopolysiloxane zu erweitern und neue Derivate bereitzustellen, die als funktionelle Gruppe eine Harnstoff- oder eine Thioharnstoffgruppe aufweisen. Die Harnstoffe sollen Vorstufen für entsprechende Carbodiimide darstellen, während die Thioharnstoffe direkt, z. B. als Metalladsorber, eingesetzt werden können.

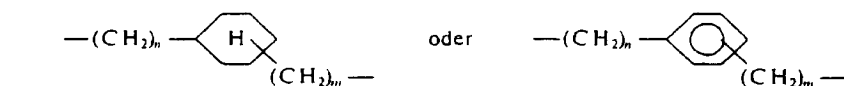
Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß neue Organopolysiloxane entwickelt wurden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie aus Einheiten der Formel (1)



aufgebaut sind, wobei
X für O oder S und
R¹ für eine Gruppe der Formel



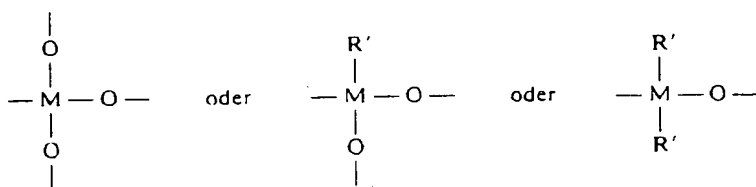
steht, in der R⁵ eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Cycloalkylengruppe mit 5 bis 8 C-Atomen oder ein Rest der Formel



mit
 $n = 1-6$ (am Stickstoff)
 $m = 0-6$ (am Silicium)
 ist.

65 wobei R² dieselbe Bedeutung hat wie R¹ hat oder für H steht, R³ und R⁴ ebenfalls dieselbe Bedeutung wie R¹ haben oder für H oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen stehen und gleich oder verschieden sein können und wobei stets mindestens zwei, aber höchstens drei Gruppen nach Formel (2) an die Einheiten nach Formel (1) gebunden sind und die freien Valenzen der an das Siliciumatom gebundenen Sauer-

stoffatome wie bei Kieselsäuregerüsten durch Siliciumatome weiterer Gruppen der Formel (2) und/oder über die Metallatome in einem oder mehreren vernetzenden Brückengliedern



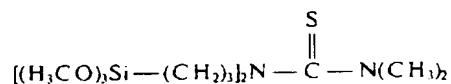
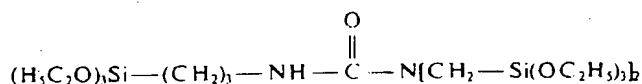
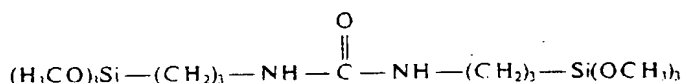
bzw.



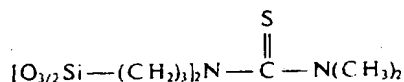
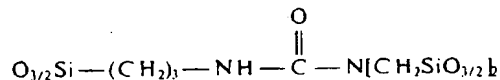
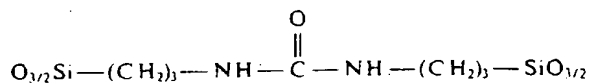
(3)

abgesättigt sind, wobei M ein Silicium-, Titan- oder Zirkoniumatom und R' eine Phenylgruppe oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist und das Verhältnis der Siliciumatome aus den Gruppen der allgemeinen Formel (2) zu den Metallatomen in den Brückengliedern nach Formel (3) 1 : 0 bis 1 : 10 beträgt.

Die monomeren Vorstufen der polymeren Harnstoffe und Thioharnstoffe sind prinzipiell bekannte Verbindungen und z. B. in der DE-OS 34 24 534 und in der Patentanmeldung P 38 21 465.2 beschrieben. Typische Monomere sind z. B.



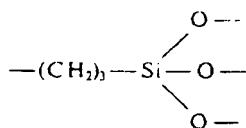
Die Zusammensetzung der daraus herstellbaren Polymereinheiten läßt sich durch die Formeln



beschreiben.

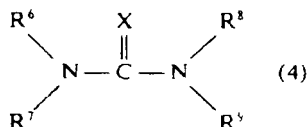
Im Falle der Herstellung sog. vernetzter Derivate können diese natürlich in unterschiedlichen Formen vorliegen, auch wenn von der chemischen Zusammensetzung her kein Unterschied gegeben ist. Einerseits können die Gruppen nach Formel (1) und Formel (3) rein statistisch verteilt nebeneinander vorliegen oder sie können in Form von Blöcken oder aber auch sowohl in Form von Blöcken als auch statistisch verteilt nebeneinander vorliegen. Jede dieser möglichen Formen wird nach einem bestimmten Verfahren erhalten, das auch Gegenstand der Erfindung ist und nachfolgend näher beschrieben wird.

Besondere Vorteile bezüglich der Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien und der stofflichen Eigenschaften wurden mit Polymeren erreicht, in denen die Einheiten nach Formel (2) eine Gruppe der Formel



darstellen.

Gegenstand der Erfindung sind auch Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren. Ein Verfahren sieht vor, daß man einen monomeren Harnstoff oder Thioharnstoff der Formel

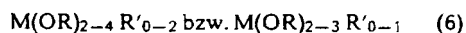


wobei R^6 für eine Gruppe der allgemeinen Formel



steht und R^5 dieselbe Bedeutung wie in Formel (2) hat, R^{10} für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen steht,

gegebenenfalls nach Zusatz einer oder mehrerer Vernetzer der allgemeinen Formel



wobei M ein Silicium-, Titan-, Zirkon- oder Aluminiumatom, R' eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine Phenylgruppe ist und R eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen bedeutet, wobei das Verhältnis der Siliciumatome aus den Gruppen der allgemeinen Formel (5) zu den Metallatomen der Formel (6) 1 : 0 bis 1 : 10 beträgt, in einem weitgehend wassermischbaren, aber den Harnstoff oder Thioharnstoff nach Formel (4) und Vernetzer nach Formel (6) lösenden Lösungsmittel auflöst und der Lösung unter Rühren eine zumindest für die vollständige Hydrolyse und Kondensation ausreichende Menge Wasser zufügt, das Reaktionsgemisch unter Weiterühren bei einer bestimmten Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 200°C geliert, den sich bildenden Feststoff gegebenenfalls nach Zusatz weiteren Lösungsmittels oder Wassers noch bis zu 48 Stunden bei Raumtemperatur bis 200°C, bei Normaldruck oder einem Druck, welcher der Summe der Partialdrucke bei der jeweiligen Temperatur entspricht, rührt, dann das Copolykondensat nach gängigen Techniken von der flüssigen Phase trennt, gegebenenfalls wäscht, bei Raumtemperatur bis 250°C, gegebenenfalls unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum trocknet, gegebenenfalls anschließend 1 bis 100 Stunden bei Temperaturen von 150 bis 300°C an der Luft, unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum temperiert, gegebenenfalls mahlt und/oder klassifiziert.

Prinzipiell können als Ausgangsstoffe für das Verfahren anstelle der Alkoxysilylverbindungen auch die entsprechenden Halogenid- oder Phenoxylverbindungen eingesetzt werden, doch bietet deren Verwendung keine Vorteile, sondern kann, z. B. im Fall der Chloride, Schwierigkeiten durch die bei der Hydrolyse freiwerdende Salzsäure verursachen.

Die Hydrolyse der Ausgangsstoffe und gegebenenfalls Vernetzer muß in einem weitgehend wassermischbaren, aber die Ausgangsstoffe lösenden Lösungsmittel durchgeführt werden. Bevorzugt werden dabei Alkohole verwendet, die zu den Alkoxygruppierungen an den monomeren Vorstufen der Ausgangsstoffe bzw. an den Metallatomen der gegebenenfalls eingesetzten Vernetzer korrespondieren. Besonders geeignet sind lineare oder verzweigte Alkohole mit 1 bis 5 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n- und i-Butanol oder n-Pentanol allein oder in Mischung. Anstelle von Alkoholen können auch andere polare Lösungsmittel, die weitgehend wassermischbar sind, verwendet werden, doch erweist sich dies aus verfahrenstechnischen Gründen wegen der mit dem hydrolytisch abgespaltenen Alkohol zustandekommenden Lösungsmittelgemische als nicht so günstig.

Bevorzugt führt man die Hydrolyse mit einem Überschuß an Wasser über die stöchiometrisch erforderliche Menge hinaus durch. Die in der Praxis zur Hydrolyse eingesetzte Menge Wasser hängt von der Hydrolysegeschwindigkeit der jeweils verwendeten Monomeren derart ab, daß mit zunehmender Menge Wasser und bei höheren Temperaturen raschere Hydrolyse erfolgt.

Allerdings kann eine Obergrenze durch auftretende Entmischung und Ausbildung eines Zweiphasensystems gegeben sein. Grundsätzlich ist eine Hydrolyse in homogener Lösung vorzuziehen.

Der Polykondensationsprozeß selbst kann bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. Nachdem die Polykondensation bei höheren Temperaturen am schnellsten verläuft, ist es am einfachsten, diese bei Rückflußtemperatur oder knapp darunter erfolgen zu lassen. Prinzipiell können Hydrolyse und/oder Polykondensation auch bei höheren Temperaturen, d. h. unter Druck durchgeführt werden. Bei der Polykondensation kann das Reaktionsgemisch zu einer festen Masse erstarren. Aus diesem Grunde ist es angebracht, eine entsprechende Menge Lösungsmittel oder Wasser zur Verdünnung zuzusetzen. Das Lösungsmittel wird dabei in der Regel dasselbe sein, das schon bei der Hydrolyse der Silane eingesetzt wurde, d. h. bevorzugt wird ein

niederer Alkohol mit 1 bis 5 C-Atomen verwendet. Alternativ zu der Verdünnung mit einem Lösungsmittel kann natürlich auch mit Wasser verdünnt werden. Was im Einzelfall verwendet wird, hängt auch davon ab, welche physikalischen Eigenschaften das herzustellende Organopolysiloxan haben soll. Auch durch die Dauer und Temperatur der bis zu 48stündigen Nachreaktion kann hierauf Einfluß genommen werden. In der Regel führt eine Nachreaktion bei höherer Temperatur zu einer Erhöhung der mechanischen Stabilität und zu einer gefestigten Struktur des gebildeten Produktes.

Die Abtrennung des gebildeten Produktes kann nach gängigen Techniken, wie Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren oder auch durch Abdestillieren der flüssigen Phase erfolgen. Die Waschung des gebildeten Feststoffs wird bevorzugt mit dem bei der Fällung verwendeten Lösungsmittel oder mit Wasser durchgeführt.

Die Maßnahme der Temperung erweist sich im Hinblick auf eine Erhöhung der physikalischen Stabilität der Polykondensate oft als sinnvoll.

Das getrocknete bzw. getemperte Produkt kann in üblichen Vorrichtungen in verschiedenen Korngrößen klassifiziert werden. Von den einzelnen Aufarbeitungsmaßnahmen Waschung, Trocknung, Temperung und Klassifizierung kann die eine oder andere entfallen oder in einer anderen Reihenfolge durchgeführt werden. Eine Klassifizierung kann z. B. auch an feuchtem, gegebenenfalls vorher getrockneten oder getemperten Produkt durchgeführt werden.

Die Dauer der Hydrolyse hängt von der Hydrolyseneigung von Ausgangsstoff gemäß Formel (4) und/oder Vernetzer gemäß Formel (6) ab. Die Hydrolysebereitschaft und damit -geschwindigkeit hängt wiederum insbesondere von der Art der Silicium-, bzw. Titan-, Zirkonium- oder Aluminium-ständigen Alkoxygruppen ab, wobei die Methoxygruppe am schnellsten hydrolysiert und damit steigender Kettenlänge oder mit zunehmender Verzweigung eine Verlangsamung eintritt.

Hydrolyse und Polykondensation können durch Zusatz von Basen, wie z. B. Ammoniak, oder auch von Säuren, wie z. B. HCl, aber auch durch Verwendung eines gängigen Kondensationskatalysators, wie z. B. Dibutylzinn-diäcetat, beschleunigt werden. Um ein unterschiedliches Hydrolyse- und Polykondensationsverhalten der Silanmonomeren nach Formel (4) und der Vernetzerkomponente nach Formel (6) auszugleichen, können nach einer vorzugsweisen Herstellungsvariante der Erfindung der Monomeren zunächst vorkondensiert werden. Hierzu wird das Silan nach Formel (4) und der oder die Vernetzer nach Formel (6) ohne oder unter Verwendung eines Lösungsmittels, z. B. unter Verwendung eines zu den Alkoxygruppen korrespondierenden Alkohols mit 1 bis 5 C-Atomen, in Gegenwart einer innerhalb des vorgegebenen Vorkondensationszeitraumes nicht zur vollständigen Hydrolyse ausreichenden Menge Wasser, vorzugsweise in Gegenwart von 1 bis 100 Mol-% der hierzu benötigten Menge, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis zu 72 Stunden bei Raumtemperatur bis 200°C vorkondensiert.

Um diesen Vorkondensationseffekt zu begünstigen, kann dabei ein Kondensationskatalysator der vorstehend genannten Art zugesetzt werden. Bevorzugt wird Ammoniak, Salzsäure, Essigsäure oder Phosphorsäure verwendet. Nach erfolgter Vorkondensation wird die vollständige Hydrolyse und Kondensation wie beschrieben durchgeführt. Die Vorkondensation kann natürlich auch unter einem Druck durchgeführt werden, der der Summe der Partialdrucke der Reaktionskomponenten entspricht.

Bei speziellen Anwendungen oder besonders erwünschten physikalischen Eigenschaften der erfindungsgemäß vernetzten Organopolysiloxan-Harnstoff- oder Organopolysiloxanthioharnstoff-Derivate kann es sich nach einer weiteren erfindungsgemäßen Herstellungsvariante als vorteilhaft erweisen, die Monomerkomponente nach Formel (4) und den oder die Vernetzer nach Formel (6) jeweils unabhängig voneinander vorzukondensieren. Dieses Vorgehen führt zur Bildung von Polymeren, bei denen die Polymereinheiten nach Formel (1) und (3) in Form von Blöcken vorliegen. Dieses Verfahren sieht vor, daß eine Silankomponente der Formel (4) und der oder die Vernetzer nach Formel (6) jeweils voneinander unabhängig, ohne oder unter Verwendung eines Lösungsmittels, z. B. unter Verwendung eines zu den Alkoxygruppen korrespondierenden Alkohols mit 1 bis 5 C-Atomen, in Gegenwart einer innerhalb des vorgegebenen Vorkondensationszeitraumes nicht zur vollständigen Hydrolyse ausreichenden Menge Wasser, vorzugsweise in Gegenwart von 1 bis 100 Mol-% der hierzu benötigten Menge, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis zu 72 Stunden bei Raumtemperatur bis 200°C vorkondensiert und anschließend die vorkondensierten Komponenten vereinigt werden und dann die vollständige Hydrolyse und Polykondensation, wie beschrieben, durchgeführt wird. Natürlich kann bei dieser Vorkondensation auch wieder einer der beschriebenen Vorkondensationskatalysatoren verwendet oder die Vorkondensation unter Druck durchgeführt werden.

Nach einer weiteren erfindungsgemäßen Herstellungsvariante werden Produkte erhalten, bei denen die Polymereinheiten nach Formel (1) und (3) teilweise in Form von Blöcken vorliegen, d. h. nach dieser Variante wird stets mindestens eine Monomerkomponente nach Formel (4) oder (6), wie vorstehend beschrieben, vorkondensiert und mindestens eine Monomerkomponente nach Formel (4) oder (6) nicht vorkondensiert. Anschließend werden vorkondensierte und nicht vorkondensierte Komponenten miteinander vereinigt und nach Zusatz weiteren Wassers sowie gegebenenfalls weiteren Lösungsmittels wird die vollständige Hydrolyse und Polykondensation der Gesamtmischung wie vorstehend beschrieben durchgeführt. Die weitere Behandlung des dabei gebildeten Polykondensates gestaltet sich dann wie bei den anderen erfindungsgemäßen Verfahrensweisen.

Charakterisiert sind die neuen Organopolysiloxan-Harnstoff- und Thioharnstoff-Derivate insbesondere anhand der quantitativen Hydrolyseausbeuten, der Elementaranalysen und durch ihr chemisches Verhalten.

Zwischen den nach den unterschiedlichen Herstellungsverfahren erhaltenen Copolykondensaten besteht rein optisch kein Unterschied. Je nach Vorbehandlung besitzen die erfindungsgemäßen Polymeren Oberflächen von 0,1 bis 1000 m²/g und Teilchengrößendurchmesser von ca. 1 cm bis 1 µm. Ein bevorzugter Teilchengrößenbereich ist dabei ohne weiteres einstellbar.

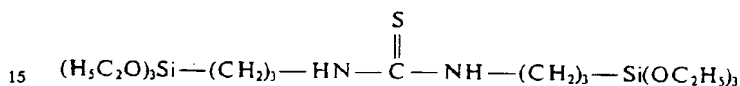
Die Zersetzungspunkte für die neuen polymeren Harnstoffe und Thioharnstoffe sind natürlich unterschiedlich. Generell liegen sie jedoch an der Luft bei deutlich über 100°C und unter Schutzgasatmosphäre bei über 150°C.

Ein weiterer wichtiger Gegenstand der Erfindung für die erfindungsgemäßen polymeren Thioharnstoffe besteht in der Verwendung zur Entfernung von gelösten Metallen aus einer flüssigen wäßrigen oder organischen Phase nach dem statischen oder dynamischen Prinzip. Natürlich zeigen die polymeren Thioharnstoffe dabei vergleichbare Affinitäten zu den verschiedenen Metallen wie monomere, lösliche Thioharnstoffe vergleichbarer Struktur.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen weiter erläutert.

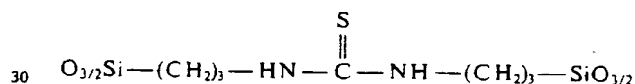
Beispiel 1

121,2 g (0,25 Mol) des Thioharnstoffes



wurden in 150 ml Ethanol gelöst. Die klare Lösung wurde in einem 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter überführt und auf Rückflußtemperatur aufgeheizt. Nach Zusatz von 50 ml entsalztem Wasser, das 0,1 Gew.-% NH_3 enthält, wurde solange unter Rückfluß gerührt, bis die Gelierung einsetzte (ca. 1 Stunde).

Das gebildete Gel wurde mit 200 ml Ethanol verdünnt und dann noch 2 Stunden unter Rückfluß gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, der gebildete Feststoff über eine Saugnutsche abfiltriert, mit 2×100 ml Ethanol gewaschen und 16 Stunden bei $100^\circ C$ in einem Trockenschrank getrocknet. Nach 2stündiger Mahlung des Feststoffs in einer Kugelmühle und anschließender Siebung wurden 65,1 g (99,2% der Theorie) polymeres Produkt, bestehend aus Polymereinheiten der Formel



in einer Korngröße von angenähert $50 \mu m$ erhalten.

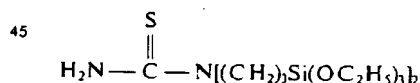
Analysen

Theorie: C 32,0; H 5,4; N 10,7; S 12,2; Si 21,4%;
Gefunden: C 30,8; H 5,2; N 10,3; S 12,7; Si 20,7%.

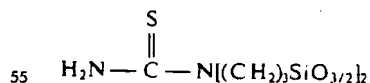
Spezifische Oberfläche: $456 m^2/g$.

Beispiel 2

Ausgehend von 121,2 g (0,25 Mol) des Thioharnstoffs



wurden genau analog zu Beispiel 1 64,8 g (98,8% der Theorie) eines polymeren Harnstoffs, bestehend aus Polymereinheiten der Formel



in einer Korngröße von angenähert $50 \mu m$ bis $150 \mu m$ erhalten.

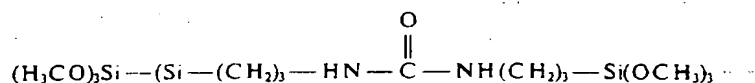
Analysen

Theorie: C 32,0; H 5,4; N 10,7; S 12,3; Si 21,4%;
Gefunden: C 31,2; H 5,0; N 10,0; S 12,0; Si 21,0%.

Spezifische Oberfläche: $488 m^2/g$.

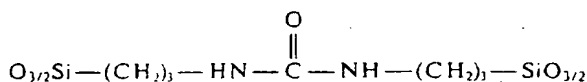
Beispiel 3

384,6 g (1,0 Mol) des Silicium-substituierten Harnstoffs der Formel



wurden in 300 ml Methanol gelöst. Die Lösung wurde in einem 2-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler sowie Tropftrichter überführt und unter langsamem Rühren auf Rückflußtemperatur aufgeheizt. Nach dem Erreichen von Rückflußtemperatur wurden der Lösung 100 ml entsalztes Wasser zugesetzt und noch 30 Min. weiter über Rückfluß gerührt.

Dann wurde die Lösung auf 60°C abgekühlt und solange langsam weitergerührt, bis die Gelierung einsetzte. 5 Min. nach dem Einsetzen der Gelierung wurde die Produktmischung mit 200 ml Wasser verdünnt und die Suspension noch 2 Stunden unter Rückfluß gerührt. Die Suspension wurde abgekühlt, der Feststoff über eine Saugnutsche abfiltriert, mit 3 x 200 ml Wasser gewaschen, 12 Stunden bei 130°C unter N₂-Atmosphäre getrocknet und 24 Stunden bei 160°C ebenfalls unter N₂-Atmosphäre getempert. Es wurden 240,2 g (97,5% der Theorie) eines polymeren Harnstoffs, bestehend aus Polymereinheiten der Formel



erhalten.

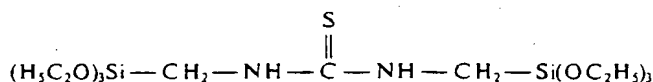
Analysen

Theorie: C 34,1; H 5,7; N 11,4; Si 22,8%;
Gefunden: C 33,2; H 5,3; N 10,8; Si 21,9%.

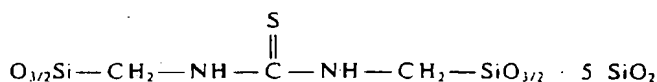
Spezifische Oberfläche: 225 m²/g.

Beispiel 4

42,9 g (0,1 Mol) des Thioharnstoffderivates



und 104,2 g (0,5 Mol) Si(OC₂H₅)₄ wurden in 200 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wurde in einen 1-l-Dreihalskolben überführt und mit 30 ml entsalztem Wasser versetzt, das mit verdünnter Salzsäure auf pH 3 eingestellt worden war. Die Lösung wurde unter Rühren auf Rückflußtemperatur aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gerührt, bis die Gelierung einsetzte. Das gebildete Gel wurde mit 100 ml Ethanol verdünnt, noch 2 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt und dann der Feststoff abfiltriert und 2mal mit je 150 ml Ethanol gewaschen. Nach 12stündiger Trocknung bei 120°C unter N₂-Atmosphäre wurden 50,3 g (99,3% der Theorie) eines polymeren Thioharnstoffs, bestehend aus Polymereinheiten der Formel



erhalten.

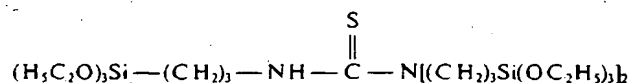
Analysen

Theorie: C 7,1; H 1,2; N 5,5; S 6,3; Si 38,8%;
Gefunden: C 6,7; H 1,0; N 5,2; S 6,0; Si 38,0%.

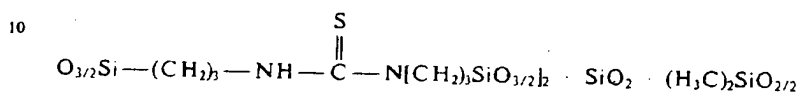
Spezifische Oberfläche: 526 m²/g.

Beispiel 5

137,8 g (0,2 Mol) des Thioharnstoffderivates



41,7 g (0,2 Mol) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ und 29,7 g (0,2 Mol) $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ wurden in 100 ml Ethanol gelöst. In einem 2-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurde die Lösung auf Rückflußtemperatur aufgeheizt und mit 3 ml 0,1 n HCl-Lösung versetzt. Nachdem die Lösung weitere 2 Stunden unter Rückfluß gerührt worden war, wurden 50 ml entsalztes Wasser zugegeben. Kurze Zeit nach der Wasserzugabe gelierte der Ansatz bei 75°C. Nach Verdünnung mit 300 ml Ethanol wurde noch 1 Stunde refluxiert, dann abgekühlt, der Feststoff abfiltriert, mit 2×100 ml Ethanol gewaschen und 15 Stunden bei 85°C getrocknet. Erhalten wurden 94,3 g (96,3% der Theorie) polymeres Produkt, bestehend aus Polymereinheiten der Formel



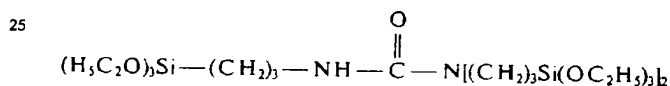
Analysen

Theorie: C 29,4; H 5,1; N 5,7; S 6,5; Si 28,7%;
Gefunden: C 29,0; H 4,8; N 5,3; S 6,2; Si 28,2%.

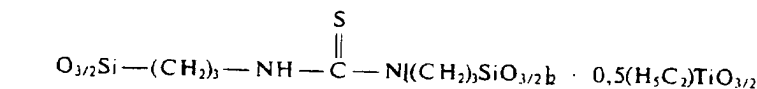
Spezifische Oberfläche: 521 m²/g.

Beispiel 6

134,6 g (0,2 Mol) des Harnstoffderivates



und 21,2 g (0,1 Mol) $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ wurden in einem 1-l-Dreihalskolben vereinigt. Die Mischung wurde mit 2 ml 1 n HCl-Lösung versetzt und 3 Stunden bei rund 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf 80°C wurden 250 ml Ethanol und 30 ml Wasser zugesetzt und solange bei Rückflußtemperatur weiter gerührt, bis die Gelierung einsetzte. Nach Zusatz von 200 ml Wasser wurde noch 1 Stunde gerührt und dann der Feststoff analog zu Beispiel 5 aufbereitet. Erhalten wurden 78,8 g (97,0% der Theorie) polymeres Produkt, bestehend aus Polymereinheiten der Formel



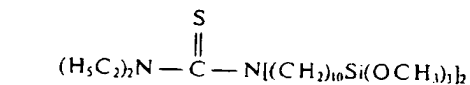
Analysen

Theorie: C 32,5; H 5,3; N 6,9; Si 20,7; Ti 5,9%;
Gefunden: C 31,7; H 5,0; N 6,5; Si 19,9; Ti 5,7%.

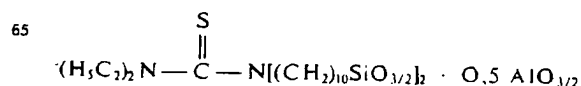
Spezifische Oberfläche: 191 m²/g.

Beispiel 7

130,6 g (0,2 Mol) des Thioharnstoffderivates



wurden mit 100 ml n-Butanol in einem 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühle und Tropftrichter vereinigt. Die Lösung wurde mit 3 ml 1 n HCl-Lösung vereinigt und 5 Stunden bei 100°C vorkondensiert. Anschließend wurden 24,6 g (0,1 Mol) $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ und weitere 20 ml Wasser zugegeben und solange bei ca. 80°C weiter gerührt, bis die Gelierung einsetzte. Der gebildete Feststoff wurde mit 100 ml Butanol verdünnt und die gesamte Reaktionsmischung in einem Autoklaven noch 5 weitere Stunden bei 150°C gerührt, dann abfiltriert und 3mal mit je 100 ml Methanol gewaschen. Nach 15stündiger Trocknung bei 120°C unter N₂-Atmosphäre wurden 102,1 g (94,5% der Theorie) polymeres Produkt, bestehend aus Einheiten der Formel



erhalten.

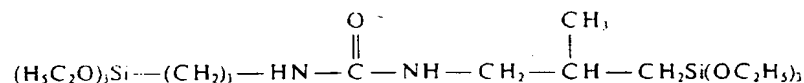
Analysen

Theorie: C 55,6; H 9,3; N 5,2; S 5,9; Si 10,4; Al 5,0%;
Gefunden: C 54,7; H 8,8; N 5,0; S 5,7; Si 9,7; Al 4,7%.

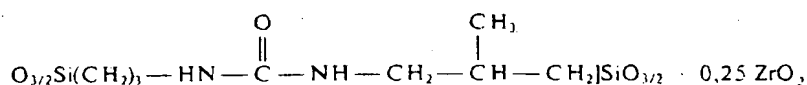
Spezifische Oberfläche: < 1 m²/g.

Beispiel 8

96,6 g (0,2 Mol) des Harnstoffderivates



und 19,2 g (0,05 Mol) $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ wurden analog zu Beispiel 6 vorkondensiert und polykondensiert. Nach analoger Aufarbeitung wie in Beispiel 7 wurden 56,6 g (97,1% der Theorie) polymeres Produkt, bestehend aus Polymereinheiten der Formel



erhalten.

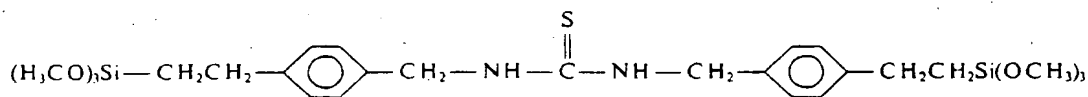
Analysen

Theorie: C 33,0; H 5,5; N 9,6; Si 19,3; Zr 7,8%;
Gefunden: C 32,1; H 5,2; N 9,1; Si 18,6; Zr 7,4%.

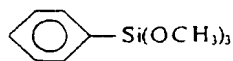
Spezifische Oberfläche: 186 m²/g.

Beispiel 9

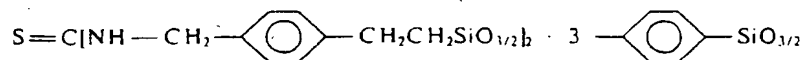
110,6 g (0,2 Mol) des Thioharnstoffderivates



wurden in 50 ml Methanol gelöst und mit 3 ml 1 n HCl-Lösung versetzt. Gleichzeitig wurden 119,0 g (0,6 Mol)



ebenfalls in 50 ml Methanol gelöst und mit 3 ml 1 n HCl-Lösung versetzt. Beide Lösungen wurden unabhängig voneinander jeweils 2 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt und dann vereinigt. Die vereinigten Lösungen wurden mit weiteren 100 ml Methanol und 60 ml Wasser versetzt und solange weiter refluxiert, bis die Gelierung einsetzte. Nach der Verdünnung mit 200 ml Methanol wurde noch 1 Stunde unter Rückfluß gerührt und dann analog zu Beispiel 7 wurden 159,2 g (99,2% der Theorie) polymeres Produkt, bestehend aus Polymereinheiten der Formel



erhalten.

Analysen

Theorie: C 55,4; H 4,6; N 3,5; S 4,0; Si 17,5%;
Gefunden: C 54,7; H 4,1; N 3,2; S 3,8; Si 16,9%.

Spezifische Oberfläche: 85 m²/g.

Beispiel 10

5 g des nach Beispiel 1 hergestellten polymeren Thioharnstoff-Derivates wurden in 100 ml Wasser suspendiert, in denen 40 mg Palladium als Na_2PdCl_4 gelöst waren. Die Suspension wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann der Feststoff abfiltriert. Eine Analyse des Filtrats ergab nur noch einen Palladiumgehalt von 0,1 mg.

Beispiel 11

5 g des nach Beispiel 2 hergestellten polymeren Thioharnstoffs wurden 2 Stunden in 100 ml Ethanol, in denen 30 mg Rhodium als RhCl_3 gelöst waren, bei Rückflußtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Feststoffs ergab eine Analyse nur noch einen Rhodiumgehalt von 0,5 mg.

Beispiel 12

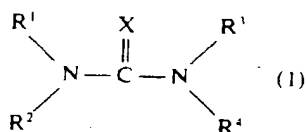
5 g des nach Beispiel 4 hergestellten polymeren Thioharnstoffs wurden 2 Stunden in 100 ml Wasser suspendiert, in denen 10 mg Quecksilber als HgCl_2 gelöst waren. Eine Analyse des Filtrats ergab einen Rest-Quecksilbergehalt von 0,1 mg.

Beispiel 13

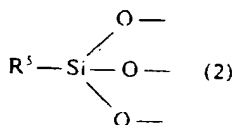
10 g des nach Beispiel 5 hergestellten Thioharnstoffs mit einer Korngröße von 0,2—0,8 mm wurden in eine Säule mit einem Innendurchmesser von 15 mm überführt. Die Säule wurde mit 300 ml von Methanol, in denen 50 mg Silber als AgNO_3 gelöst waren, innerhalb von 1 Stunde beschickt. Eine Analyse der durchgesetzten Lösung ergab einen Rest-Silber-Gehalt von 0,2 mg.

Patentansprüche

1. Organopolysiloxan-Harnstoff- und Thioharnstoff-Derivate, aufgebaut aus Einheiten der Formel



wobei
X für O oder S und
Rⁱ für eine Gruppe der Formel

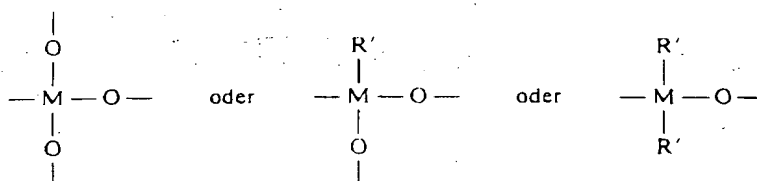


steht, in der R⁵ eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Cycloalkylengruppe mit 5 bis 8 C-Atomen oder ein Rest der Formel

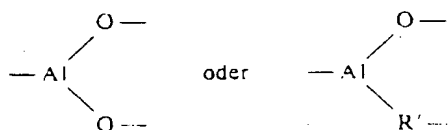


mit
 $n = 1-6$ (am Stickstoff)
 $m = 0-6$ (am Silicium)

ist,
wobei R² dieselbe Bedeutung wie R¹ hat oder für H steht,
R³ und R⁴ ebenfalls dieselbe Bedeutung wie R¹ haben oder für H oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen stehen und gleich oder verschieden sein können und wobei stets mindestens zwei, aber höchstens drei Gruppen nach Formel (2) an die Einheiten nach Formel (1) gebunden sind, die freien Valenzen der an das Siliciumatom gebundenen Sauerstoffatome wie bei Kieselsäuregerüsten durch Siliciumatome weiterer Gruppen der Formel (2), und/oder über die Metallatome in einem oder mehreren vernetzenden Brückengliedern



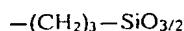
bzw.



(3)

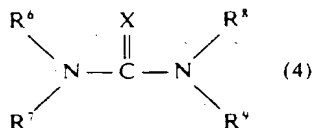
abgesättigt sind, wobei M ein Silicium-, Titan- oder Zirkoniumatom und R' eine Phenylgruppe oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist und das Verhältnis der Siliciumatome aus den Gruppen der allgemeinen Formel (2) zu den Metallatomen in den Brückengliedern nach (3) 1 : 0 bis 1 : 10 beträgt.

2. Organopolysiloxan-Harnstoff- und Organopolysiloxan-Thioharnstoff-Derivate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten der Formel (2) eine Gruppe der Formel



darstellen.

3. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen monomeren Harnstoff oder Thioharnstoff der Formel



wobei R⁶ für eine Gruppe der allgemeinen Formel



steht und R⁵ dieselbe Bedeutung wie in Formel (2) hat, R¹⁰ für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen steht, gegebenenfalls nach Zusatz eines oder mehrerer Vernetzer der allgemeinen Formel



wobei M ein Silicium-, Titan-, Zirkon- oder Aluminiumatom,

R' eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine Phenylgruppe ist und R eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen bedeutet, wobei das Verhältnis der Siliciumatome aus den Gruppen der allgemeinen Formel (5) zu den Metallatomen der Formel (6) 1 : 0 bis 1 : 10 beträgt, in einem weitgehend wassermischbaren, aber den Harnstoff oder Thioharnstoff nach Formel (4) und den gegebenenfalls vorhandenen Vernetzer der Formel (6) lösenden Lösungsmittel auflöst und der Lösung unter Rühren eine zumindest für die vollständige Hydrolyse und Kondensation ausreichende Menge Wasser zufügt, das Reaktionsgemisch unter Weiterrühren bei einer bestimmten Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 200°C geliert, den sich bildenden Feststoff gegebenenfalls nach Zusatz weiteren Lösungsmittels oder Wasser noch bis zu 48 Stunden bei Raumtemperatur bis 200°C, bei Normaldruck oder einem Druck, welcher der Summe der Partialdrucke bei der jeweiligen Temperatur entspricht, rührt, dann das gebildete Polykondensat nach gängigen Techniken von der flüssigen Phase abtrennt, gegebenenfalls wäscht, bei Raumtemperatur bis 250°C, gegebenenfalls unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum trocknet, gegebenenfalls anschließend 1 bis 100 Stunden bei Temperaturen von 150 bis 300°C an der Luft, unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum temperiert, gegebenenfalls mahlt und/oder klassifiziert.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel bei der Hydrolyse Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n- und i-Butanol oder n-Pentanol allein oder in Mischung verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrolyse mit Wasserüberschuß durchführt.

6. Verfahren zur Herstellung von vernetzten Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Monomer nach Formel (4) und den oder die Vernetzer nach Formel (6) ohne oder

unter Verwendung eines Lösungsmittels, in Gegenwart einer, innerhalb des vorgegebenen Vorkondensationszeitraumes nicht zur vollständigen Hydrolyse ausreichenden Menge Wasser, vorzugsweise in Gegenwart von 1 bis 100 Mol-% der hierzu benötigten Menge, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis zu 72 Stunden bei Raumtemperatur bis 200°C, gegebenenfalls unter Zusatz eines Kondensationskatalysators, vorkondensiert und dann nach Zusatz weiteren Wassers und gegebenenfalls weiteren Lösungsmittels weiter wie nach Anspruch 3 verfährt.

7. Verfahren zur Herstellung von vernetzten Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die monomere Komponente nach Formel (4) und den oder die Vernetzer nach Formel (6) jeweils unabhängig voneinander 5 Minuten bis 72 Stunden ohne oder unter Verwendung eines Lösungsmittels, in Gegenwart einer, innerhalb des vorgegebenen Vorkondensationszeitraumes nicht zur vollständigen Hydrolyse ausreichenden Menge Wasser, vorzugsweise in Gegenwart von 1 bis 100 Mol-% der hierzu benötigten Menge, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis zu 24 Stunden bei Raumtemperatur bis 200°C, gegebenenfalls unter Zusatz eines Kondensationskatalysators, vorkondensiert und nach Vereinigung der vorkondensierten Komponenten und nach Zusatz weiteren Wassers sowie gegebenenfalls weiteren Lösungsmittels weiter wie nach Anspruch 3 verfährt.

8. Verfahren zur Herstellung von vernetzten Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die monomere Komponente nach Formel (4) oder den oder die Vernetzer nach Formel (6) 5 Minuten bis 72 Stunden ohne oder unter Verwendung eines Lösungsmittels, in Gegenwart einer, innerhalb des vorgegebenen Vorkondensationszeitraumes nicht zur vollständigen Hydrolyse ausreichenden Menge Wasser, vorzugsweise in Gegenwart von 1 bis 100 Mol-% der hierzu benötigten Menge, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis zu 24 Stunden bei Raumtemperatur bis 200°C vorkondensiert und anschließend die vorkondensierten und nicht vorkondensierten Komponenten vereinigt und dann nach Zusatz weiteren Wassers und gegebenenfalls weiteren Lösungsmittels weiter wie nach Anspruch 3 verfährt.

9. Verwendung der erfindungsgemäßen Organopolysiloxan-Thioharnstoff-Derivate gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Entfernung von gelösten Metallen aus wäßrigen oder organischen Phasen.